



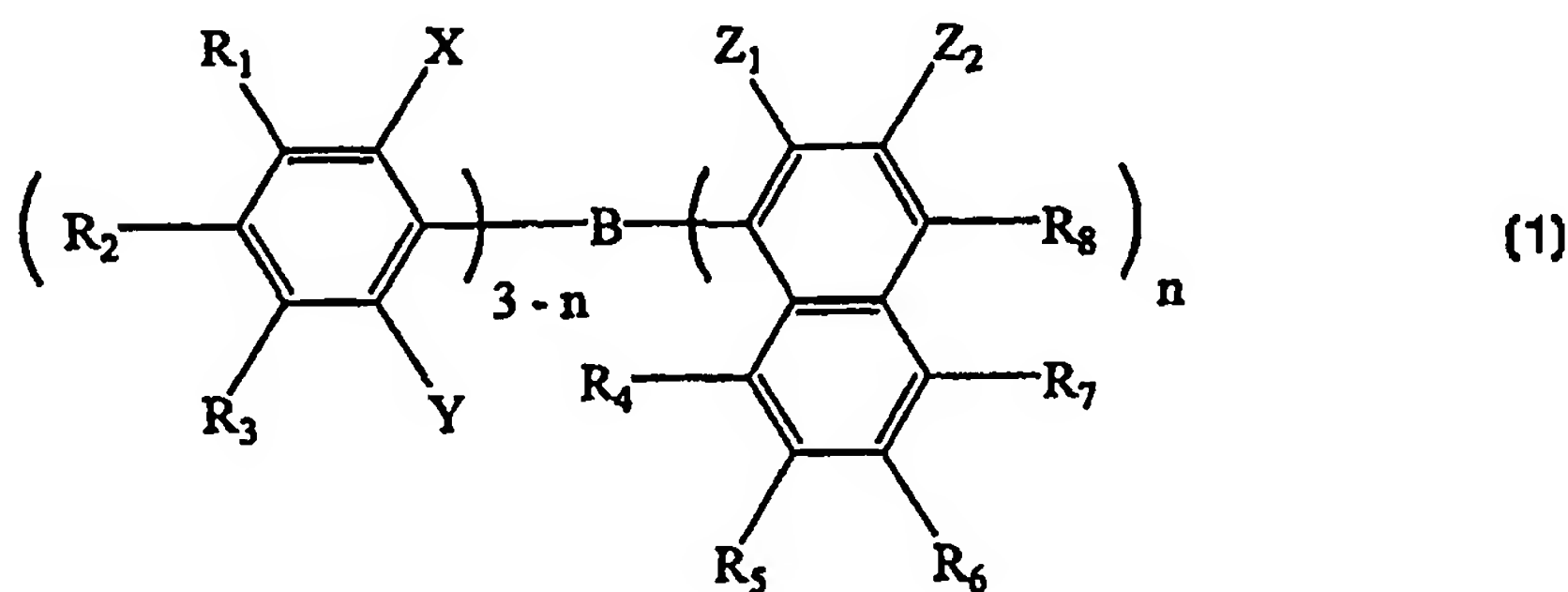
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |  |   |
|---|--|---|
| (51) 国際特許分類7<br>C07F 5/02, C09K 11/06, H05B 33/14,<br>33/22   | A1   | (11) 国際公開番号<br>WO00/40586<br><br>(43) 国際公開日<br>2000年7月13日(13.07.00) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP99/07219<br><br>(22) 国際出願日<br>1999年12月22日(22.12.99)<br><br>(30) 優先権データ<br>特願平11/2786<br>1999年1月8日(08.01.99)<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP]<br>〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号<br>Osaka, (JP)<br><br>(72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>玉尾皓平(TAMAO, Kouhei)[JP/JP]<br>〒606-8301 京都府京都市左京区吉田泉殿町44番地14<br>Kyoto, (JP)<br>山口茂弘(YAMAGUCHI, Shigehiro)[JP/JP]<br>〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄京大職員宿舎744 Kyoto, (JP)<br>内田 学(UCHIDA, Manabu)[JP/JP]<br>泉澤勇昇(IZUMIZAWA, Takenori)[JP/JP]<br>〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号<br>Kanagawa, (JP) | JP<br><br>中野隆治(NAKANO, Takaharu)[JP/JP]<br>〒239-0833 神奈川県横須賀市ハイランド3丁目37番1号<br>Kanagawa, (JP)<br>小池俊弘(KOIKE, Toshihiro)[JP/JP]<br>〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号<br>Kanagawa, (JP)<br>古川顕治(FURUKAWA, Kenji)[JP/JP]<br>〒239-0831 神奈川県横須賀市久里浜一丁目16番7号<br>Kanagawa, (JP)<br><br>(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY,<br>DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |   |

(54)Title: BORANE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENTS

(54)発明の名称 ボラン誘導体および有機電界発光素子

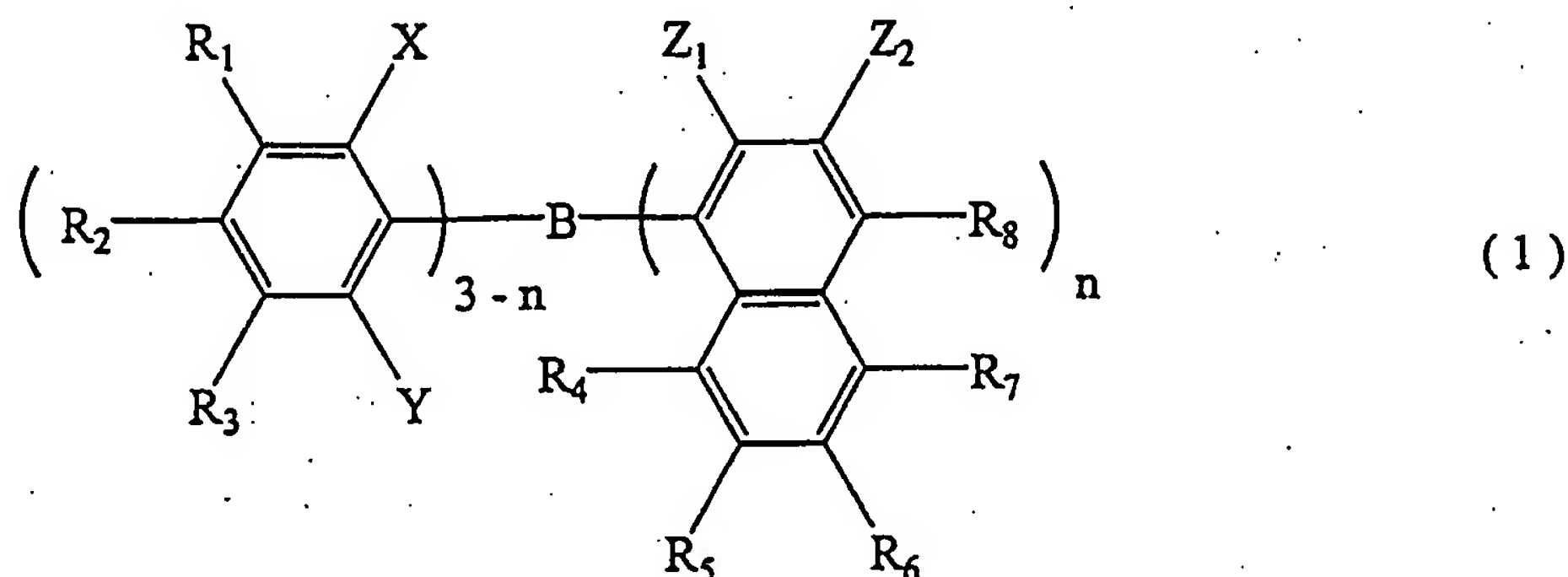


(57) Abstract

Borane derivatives represented by general formula (1) and organic electroluminescents, (wherein  $R_1$  to  $R_8$  and  $Z_2$  are each independently hydrogen, saturated or unsaturated hydrocarbyl, an aromatic group, a heterocyclic group, substituted amino, substituted boryl, alkoxy or aryloxy;  $X$ ,  $Y$  and  $Z_1$  are each independently saturated or unsaturated hydrocarbyl, an aromatic group, a heterocyclic group, substituted amino, alkoxy or aryloxy; or alternatively  $Z_1$  and  $Z_2$  may be united to form a fused ring; and  $n$  is an integer of 1 to 3, with the provisos that  $Z_1$ s may be different from each other when  $n$  is 2 or above and that cases where  $n$  is 1;  $X$ ,  $Y$  and  $R_2$  are each methyl; and  $R_8$  is hydrogen or substituted boryl and those where  $n$  is 3; and  $Z_1$  is methyl are excepted). The borane derivatives are suitable for luminescent materials by virtue of their high luminous efficiencies in solid states, and useful for electrophotography and as photoelectronic functional materials including nonlinear optical materials and conductive materials, and the use of the derivatives brings about organic EL devices characterized by low power consumption and high efficiency.

(57)要約

本発明は、式(1)で表されるボラン誘導体および有機電界発光素子に関する。



(式中、 $R_1 \sim R_8$ および $Z_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$ および $Z_1$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ と $Z_2$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$ は1~3の整数を示し、 $n$ が2以上の場合、 $Z_1$ は異なってもよい。但し、 $n$ が1、 $X$ 、 $Y$ および $R_2$ がメチル基であって、 $R_8$ が水素原子または置換ボリル基の場合、および $n$ が3で $Z_1$ がメチル基の場合を含まない。)

本発明のボラン誘導体は、固体状態での発光効率が高いので発光材料として好適であり、電子写真、非線形光学材料および導電性材料などの光電子機能材料としても有用である。このボラン誘導体を用いることによって、低消費電力で高効率の有機EL素子を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |         |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦     | DM | ドミニカ    | KZ | カザフスタン            | RU | ロシア        |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア  | LC | セントルシア            | SD | スーダン       |
| AL | アルバニア        | EE | エストニア   | LI | リヒテンシュタイン         | SE | スウェーデン     |
| AM | アルメニア        | ES | スペイン    | LK | スリ・ランカ            | SG | シンガポール     |
| AT | オーストリア       | FI | フィンランド  | LR | リベリア              | SI | スロヴェニア     |
| AU | オーストラリア      | FR | フランス    | LS | レソト               | SK | スロヴァキア     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GA | ガボン     | LT | リトアニア             | SL | シエラ・レオネ    |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国      | LU | ルクセンブルグ           | SN | セネガル       |
| BB | バルバドス        | GD | グレナダ    | LV | ラトヴィア             | SZ | スワジランド     |
| BE | ベルギー         | GE | グルジア    | MA | モロッコ              | TD | チャード       |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GH | ガーナ     | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| BG | ブルガリア        | GM | ガンビア    | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BJ | ベナン          | GN | ギニア     | MG | マダガスカル            | TM | トルクメニスタン   |
| BR | ブラジル         | GR | ギリシャ    | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ        |
| BY | ベラルーシ        | GW | ギニア・ビサオ | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ          | HR | クロアチア   | MN | モンゴル              | TZ | タンザニア      |
| CF | 中央アフリカ       | HU | ハンガリー   | MR | モーリタニア            | UA | ウクライナ      |
| CG | コンゴ          | ID | インドネシア  | MW | マラウイ              | UG | ウガンダ       |
| CH | スイス          | IE | アイルランド  | MX | メキシコ              | US | 米国         |
| CI | コートジボアール     | IL | イスラエル   | MZ | モザンビーク            | UZ | ウズベキスタン    |
| CM | カメルーン        | IN | インド     | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| CN | 中国           | IS | アイスランド  | NL | オランダ              | YU | ユーゴスラヴィア   |
| CR | コスタ・リカ       | IT | イタリア    | NO | ノールウェー            | ZA | 南アフリカ共和国   |
| CU | キューバ         | JP | 日本      | NZ | ニュージーランド          | ZW | ジンバブエ      |
| CY | キプロス         | KE | ケニア     | PL | ポーランド             |    |            |
| CZ | チェッコ         | KG | キルギスタン  | PT | ポルトガル             |    |            |
| DE | ドイツ          | KP | 北朝鮮     | RO | ルーマニア             |    |            |
| DK | デンマーク        | KR | 韓国      |    |                   |    |            |

## 明 細 書

ボラン誘導体および有機電界発光素子

5

技術分野

本発明は、新規なボラン誘導体、ボラン誘導体を用いた各種材料および有機電  
界発光素子（以下、有機EL素子という）に関する。さらに詳しくは、新規な構  
造を有するボラン誘導体、電子機能性材料、光機能性材料などの用途に有用な構  
造を有するボラン誘導体を用いた各種材料および有機EL素子に関する。

背景技術

$\pi$  電子系有機化合物を光機能材料や電子機能材料に応用しようとする試みが多  
くの研究機関で行われており、その内容は多種多彩である。

中でも、ボロン原子を分子内に含むボラン化合物は、ボロン原子の空の p 軌道  
の存在によって、特異な光学、電子物性が発現されると予想されている。しかし  
ながら、一般にボラン化合物は、空気や水に対して不安定であるという欠点を有  
しているため、材料としての使用には不向きであった。

この様な問題に対して、最近、ボラン化合物を嵩高い構造にすると、つまりボ  
ロン原子のまわりに嵩高い置換基を導入してボロン原子を覆い、ボロン原子を外  
に出さないようにすると、空気や水に対して安定になるという報告がされたこと  
もあり、そのような構造を有するボラン化合物が非線形光学材料や有機EL素子  
の材料等に応用できる可能性が広がった。

空気中で安定であるボラン化合物の例が、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1998, 963  
（以下、文献1という）、J. Am. Chem. Soc., 120, 10776(1998)（以下、文献2と  
いう）およびJ. Am. Chem. Soc., 120, 5112(1998)（以下、文献3という）に報告さ  
れ、ボラン化合物の非線形光学材料への応用例が、Appl. Organomet. Chem., 10, 30  
5(1996)（以下、文献4という）に報告され、ボラン化合物の有機EL素子への

応用例が、J. Am. Chem. Soc., 120, 9714(1998) (以下、文献5という) に報告されている。

しかし、文献2および文献3には、蛍光の極大波長が記載されているが、溶液状態での発光特性に限定されており、実際に使用する固体状態での発光特性に関する記載が全くない。また、その構造もポリマーに限定されており、低分子化合物

文献4にも、溶液状態での蛍光物性は記載されているが、固体状態での発光性に関する記載が無く、また、発光材料への応用に関しても記載がない。

この様に、嵩高い構造を有するボラン化合物を実質的な用途に用いるには、充分な研究が行われていると言えないのが現状である。特に、有機EL素子への材料に応用することが熱望されており、この種の研究がさかんに行われているが、いまだ満足ゆく結果は得られていなかった。

有機EL素子は、基本的には2つの電極に電荷輸送材料または／および発光材料となる有機化合物を挟んだ構造からなる。低消費電力で高効率な有機EL素子であることが望ましく、そのためには発光効率の高い発光材料となる有機化合物を用いる必要がある。

ところが、文献5には、5, 5'-ビス(ジメシチルボリル)-2, 2'-ビチオフエン) や5, 5"-ビス(ジメシチルボリル)-2, 2':5', 2"-ターチオフエン) のようなボラン化合物を有機EL素子の電子輸送材料(電荷輸送材料) に用いることが記載されているものの、該ボラン化合物の発光特性および該ボラン化合物の発光材料としての適性に関しては全く触れられていない。わずかに、ボラン化合物を用いない素子に比べ該ボラン化合物を用いた素子は、同輝度における電流密度が低いので、発光効率が向上していることを意味するという報告がなされているに過ぎない。

また、特開平7-102251号公報においても、ホウ素化合物を有機EL素子に利用した例が示されている。しかし、ここで用いられているホウ素化合物は、駆動電圧が高く、発光輝度も低いものであった。

この様に、ボラン化合物の発光特性に関する文献等が少ないため、有機EL素子の材料としてこれまでに知られているボラン化合物では、低消費電力で高効率

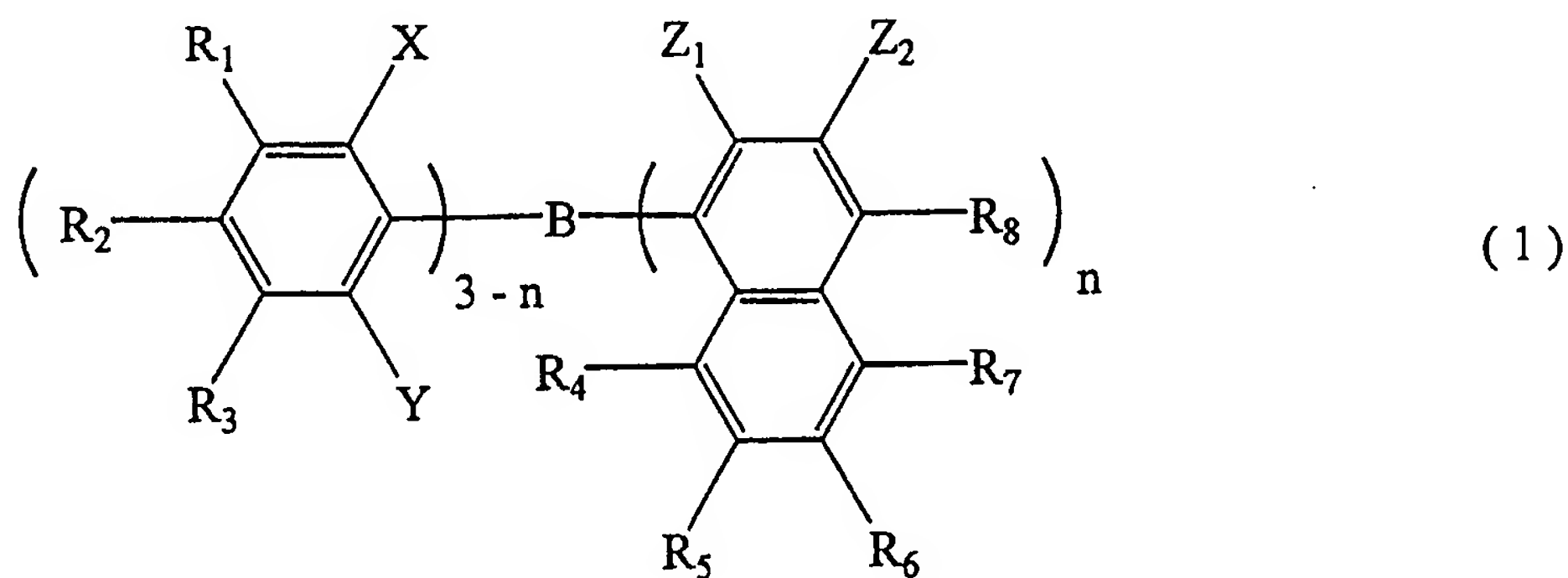
な有機EL素子を得ることができなかった。そのため、有機EL素子の材料として有効に働くボラン化合物の構造特定が望まれていた。

### 発明の開示

5 本発明者等は、新規なボラン誘導体、ボラン誘導体を用いた各種材料および有機EL素子を提供するという課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、特定構造を有するボラン誘導体および特定構造を有するボラン誘導体を材料に用いること、特に有機EL素子に用いることにより、上記課題を解決し得ることを知り本発明を完成した。

10 以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明のボラン誘導体は、下記の式(1)で表される新規な化合物である。本発明のボラン誘導体は、発光材料および電荷輸送材料ばかりでなく、ボラン原子に由来する電子的性質を利用して、電子機能性材料および光機能性材料などへの広範な応用が期待できるものである。



15

(式中、 $R_1 \sim R_8$ および $Z_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$ および $Z_1$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ と $Z_2$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$ は1～3の整数を示し、 $n$ が2以上の場合、 $Z_1$ は異なってもよい。但し、 $n$ が1、 $X$ 、 $Y$ および $R_2$ がメチル基であって、 $R_8$

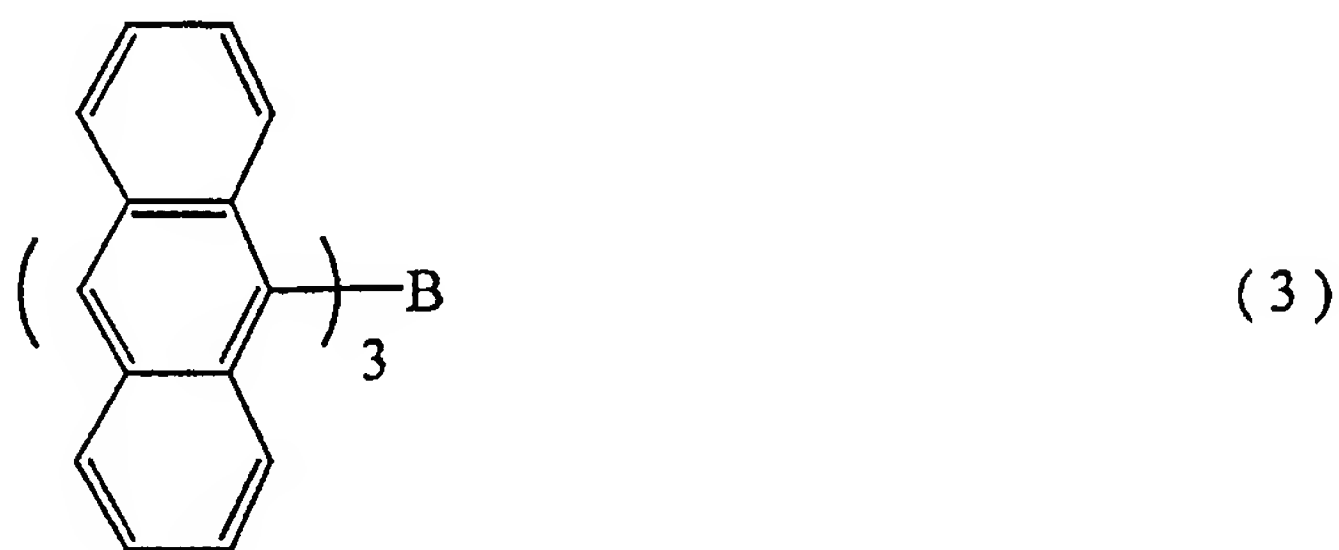
20



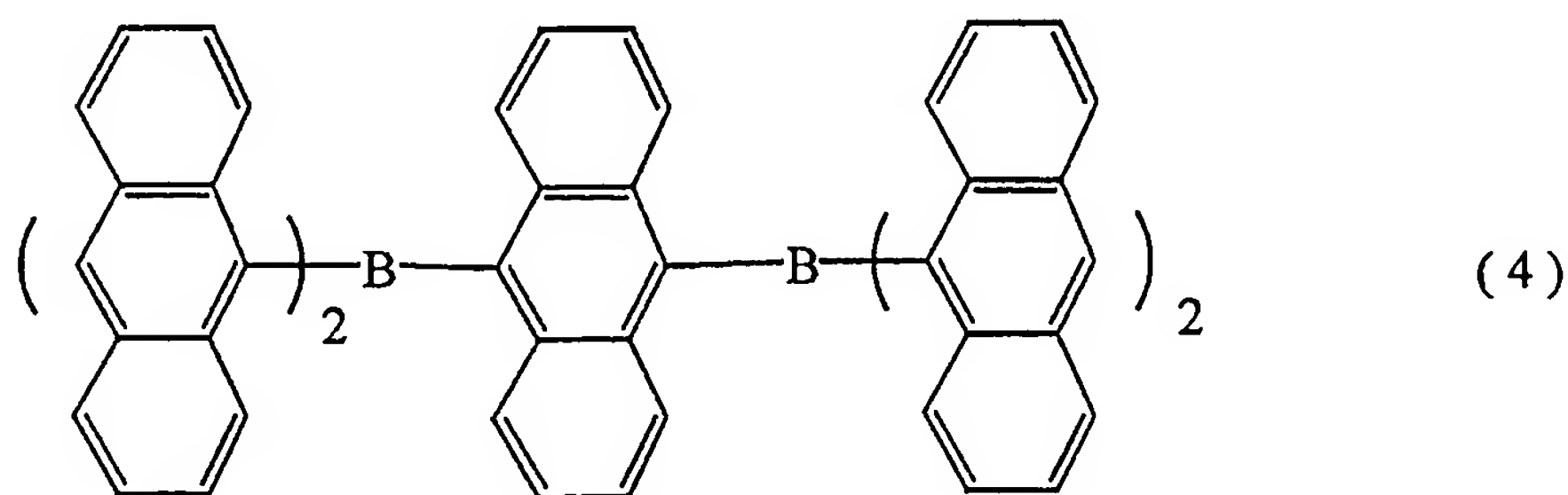
が水素原子または置換ボリル基の場合、および  $n$  が 3 で  $Z_1$  がメチル基の場合を含まない。)

そして、この式 (1) で表されるボラン誘導体の中でも、ボロン原子に対して少なくとも 1 個の置換もしくは無置換の 9-アンスリル基が結合しているものが好ましい。

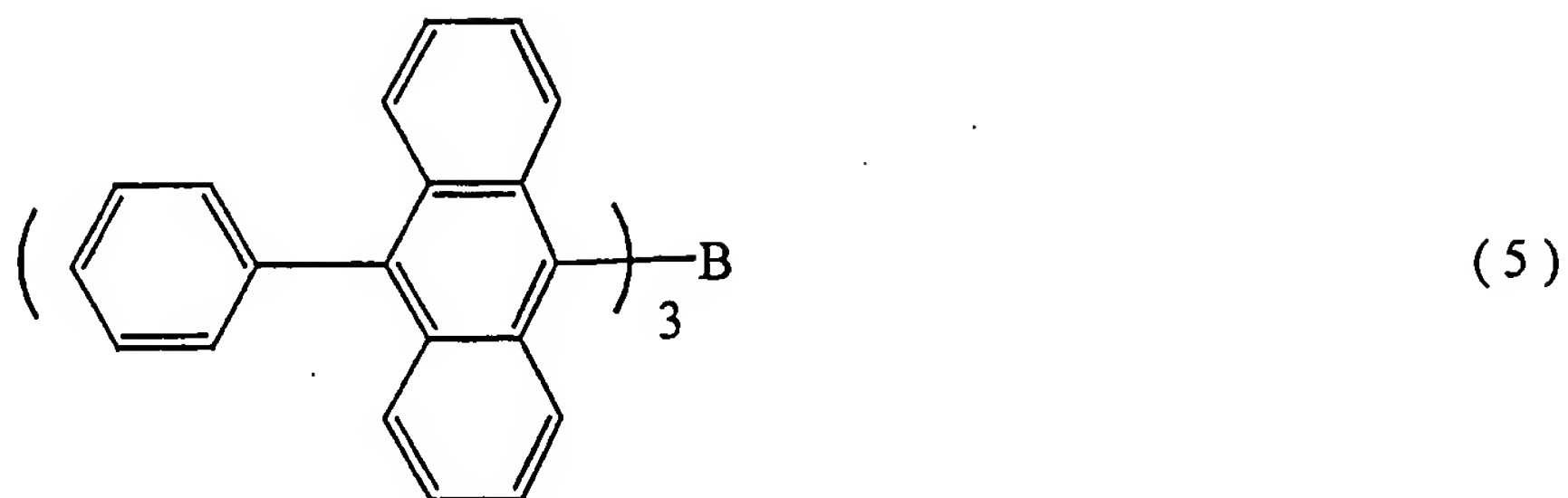
本発明のボラン誘導体の具体的例として、下記の式 (3) ~ (9) で表される化合物を挙げることができる。



10 式 (3) の化合物は、上記の式 (1) において、 $n$  が 3、 $R_4 \sim R_8$  が水素原子、 $Z_1$  と  $Z_2$  とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。

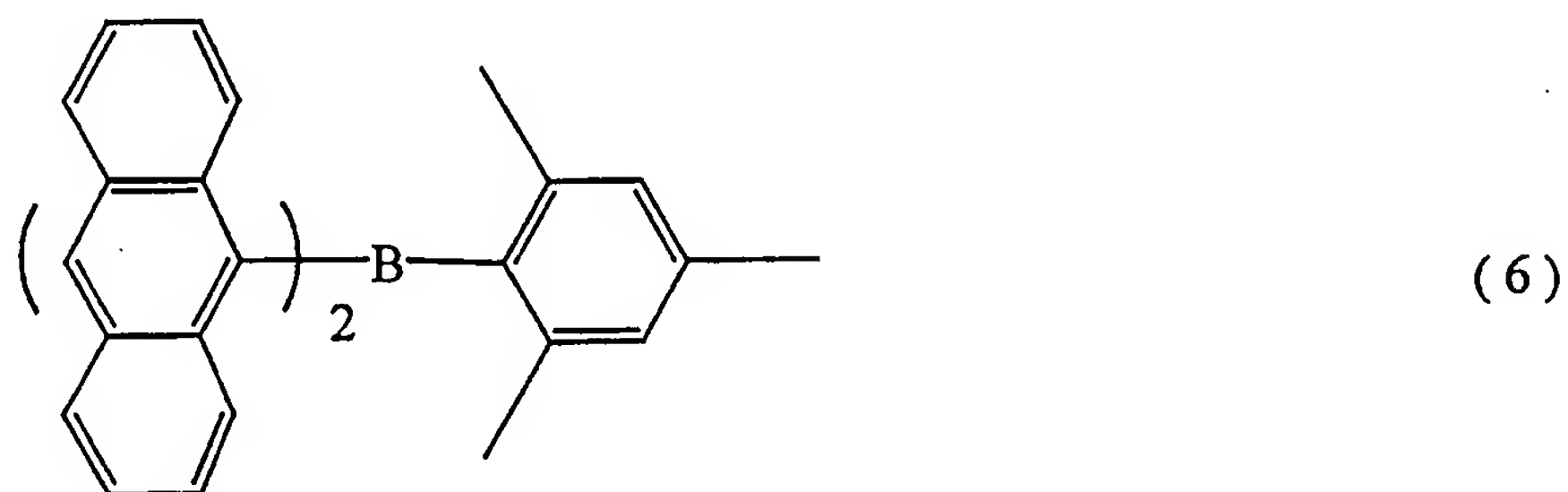


15 式 (4) の化合物は、上記の式 (1) において、 $n$  が 3、 $R_4 \sim R_7$  が水素原子、 $R_8$  の 1 つがジアンスリルボリル基、 $R_8$  の残り 2 つが水素原子、 $Z_1$  と  $Z_2$  とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。



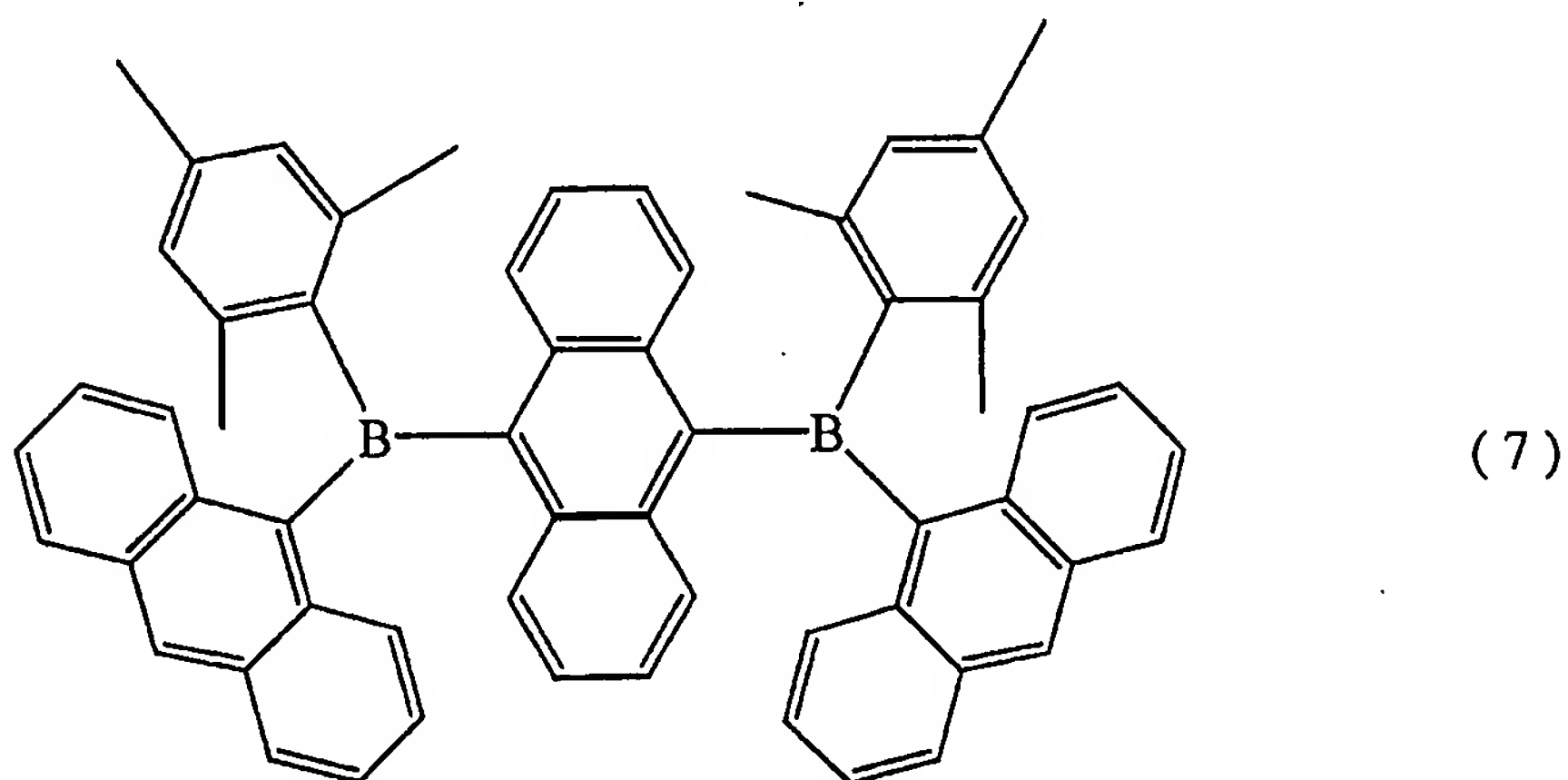
式(5)の化合物は、上記の式(1)において、 $R_4 \sim R_7$ が水素原子、 $R_8$ がフェニル基、 $n$ が3、 $Z_1$ と $Z_2$ とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。

5



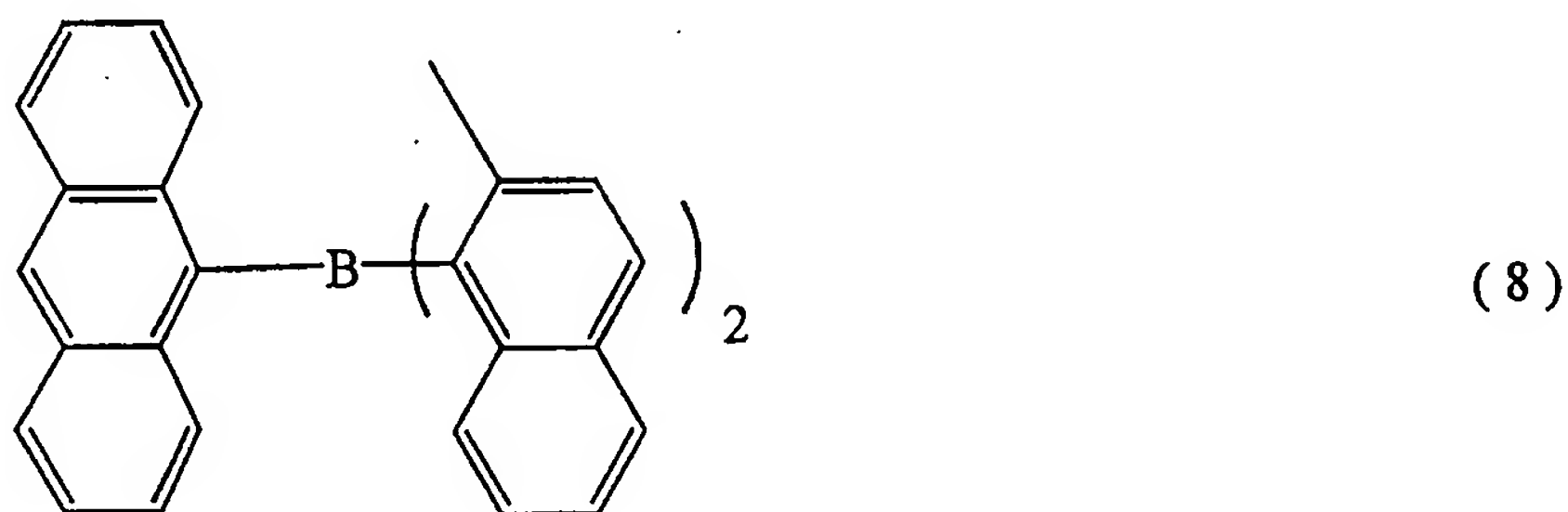
式(6)の化合物は、上記の式(1)において、 $n$ が2、 $R_1$ および $R_3 \sim R_8$ が水素原子、 $R_2$ 、 $X$ および $Y$ がメチル基、 $Z_1$ と $Z_2$ とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。

10



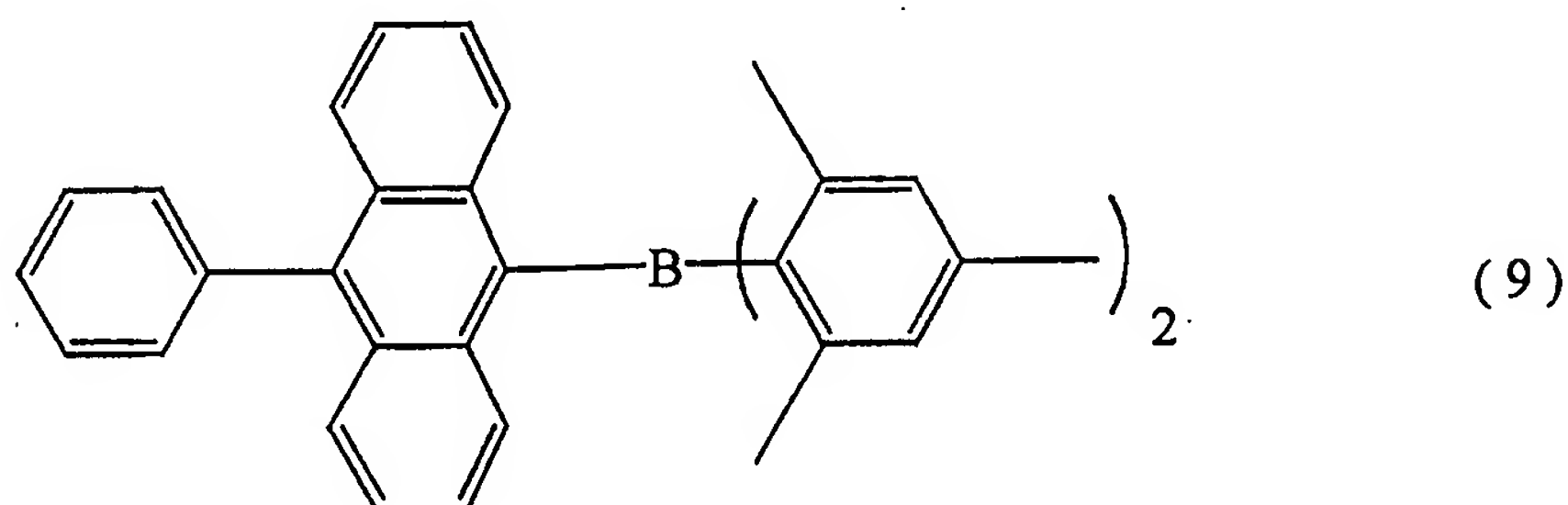
式(7)の化合物は、上記の式(1)において、 $n$ が2、 $R_1$  および  $R_3 \sim R_7$  が水素原子、 $R_2$ 、 $X$ および $Y$ がメチル基、 $R_8$  の1つがアンスリルメシチルボリル基、 $R_8$  の残り1つが水素原子、 $Z_1$  と  $Z_2$  とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。

5



式(8)の化合物は、上記の式(1)において、 $n$ が3、 $R_4 \sim R_8$  が水素原子、 $Z_1$  と  $Z_2$  が1カ所でベンゾ縮合し、縮合していない残り2つの $Z_1$  がメチル基、縮合していない残り2つの $Z_2$  が水素原子のボラン誘導体である。

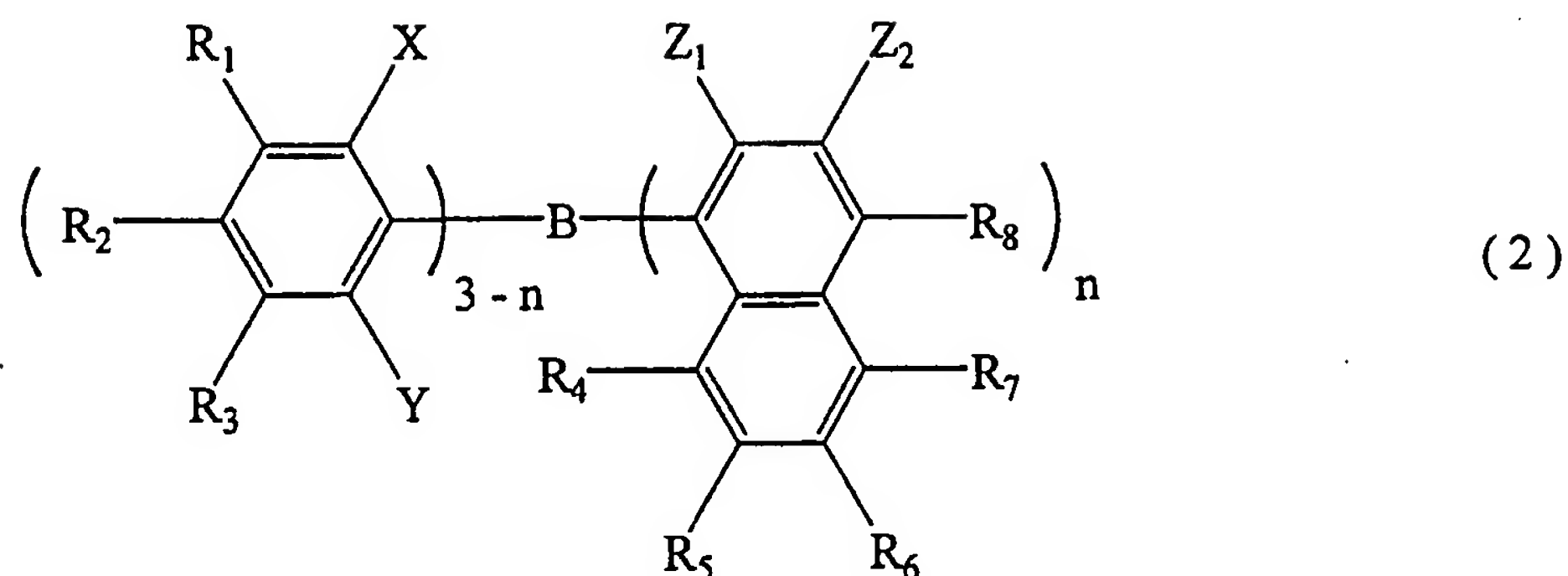
10



式(9)の化合物は、上記の式(1)において、 $n$ が1、 $R_1$  および  $R_3 \sim R_7$  が水素原子、 $R_2$ 、 $X$ および $Y$ がメチル基、 $R_8$  がフェニル基、 $Z_1$  と  $Z_2$  とがベンゾ縮合したボラン誘導体である。

15 本発明の各種材料、すなわち発光材料、電荷輸送材料および有機EL素子関連材料(発光層、電荷輸送層)に用いられるボラン誘導体は、下記の式(2)で表される。

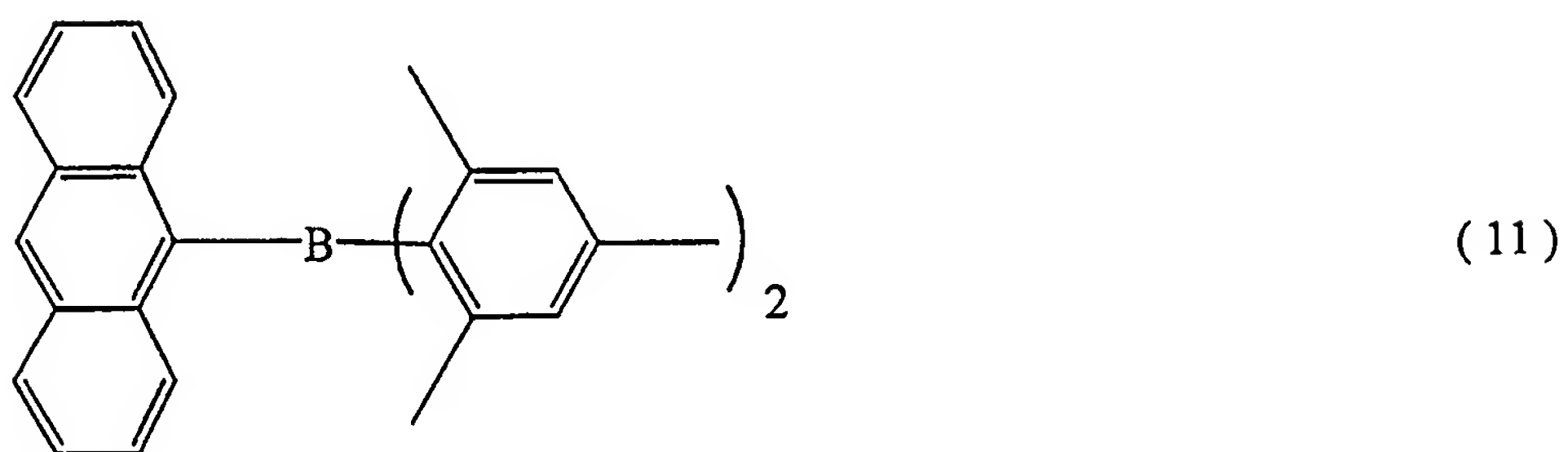
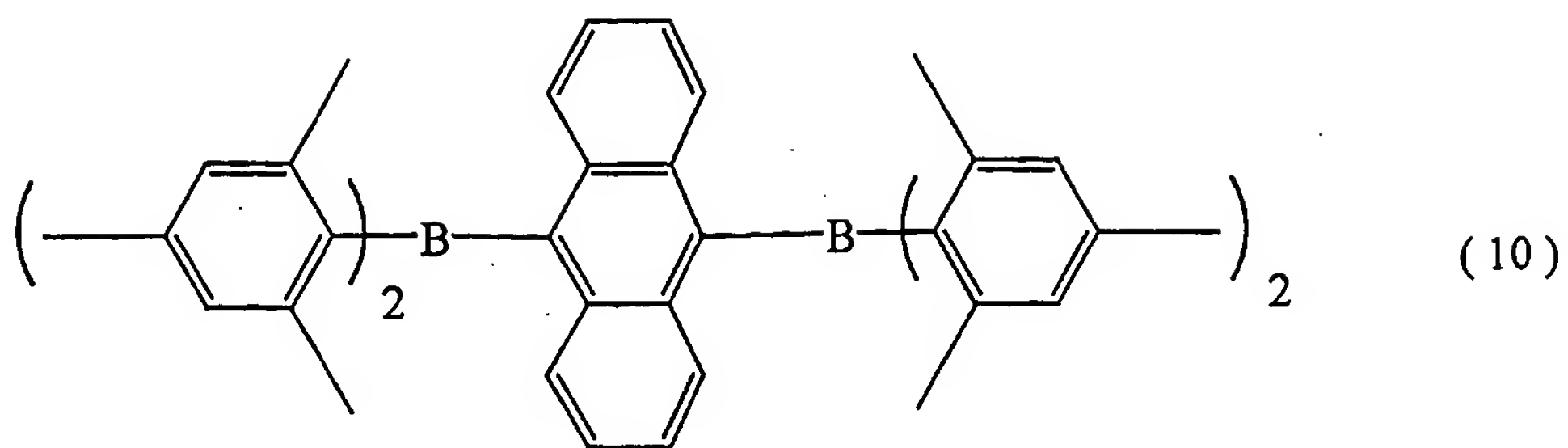




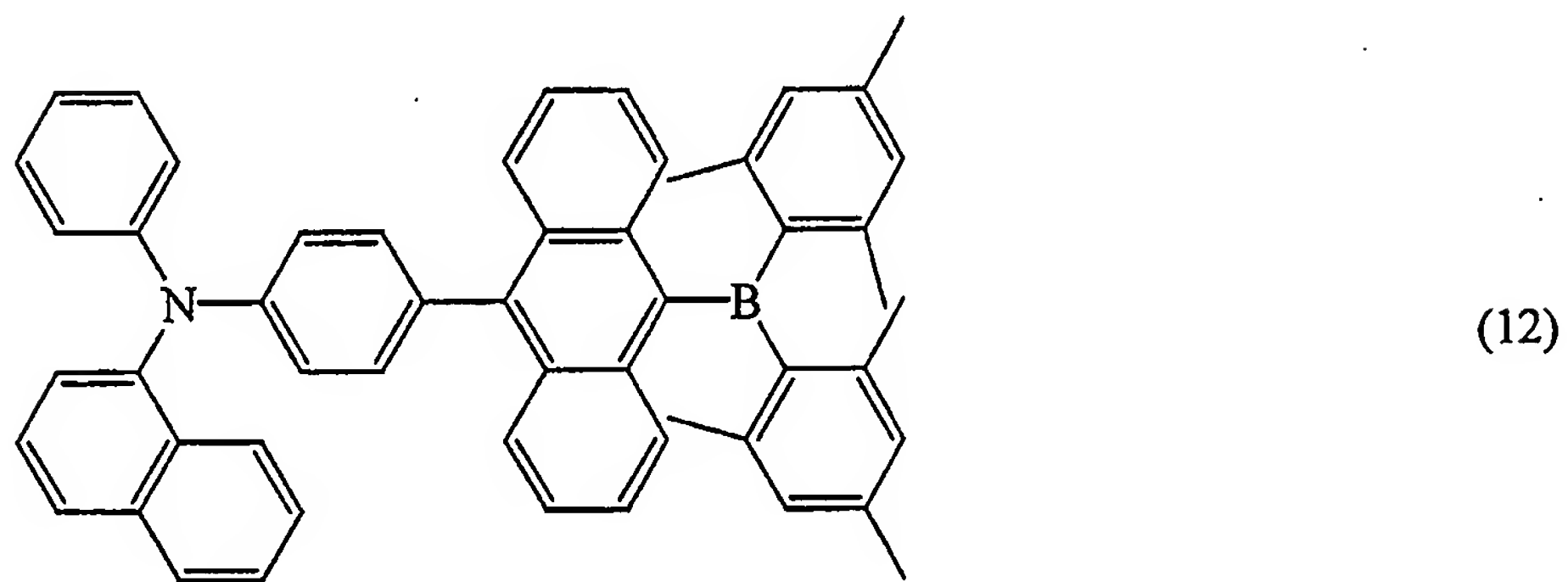
- (式中、 $R_1 \sim R_8$ および $Z_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$ および $Z_1$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ と $Z_2$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$ は1～3の整数を示し、 $n$ が2以上の場合、 $Z_1$ は異なってもよい。)
- 10 該ボラン誘導体は、空気中においても安定で、材料としての十分な耐久性および性能を持たせるため、嵩高い構造であることが好ましく、アントラセン環および／またはナフタレン環を有していることが望ましい。

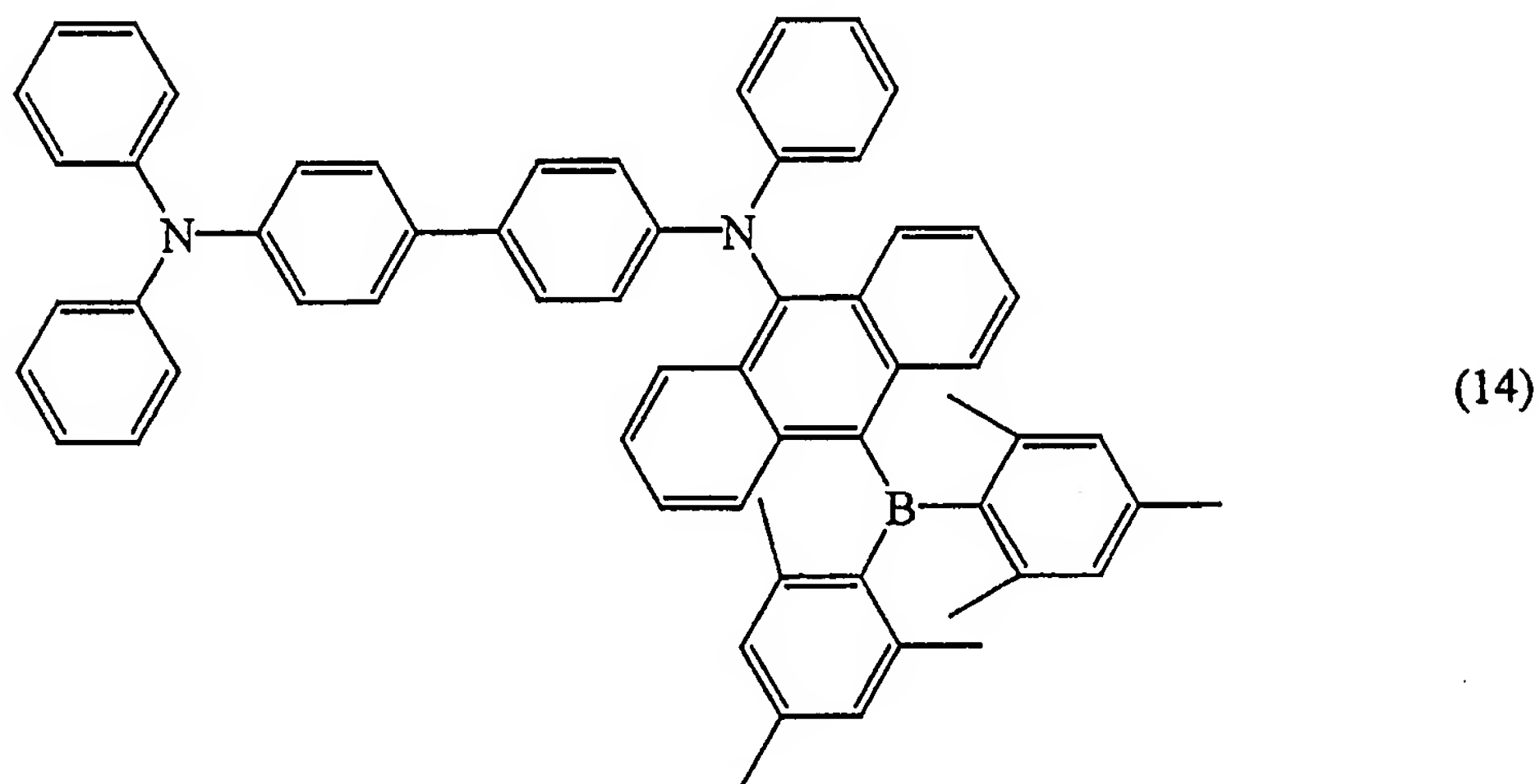
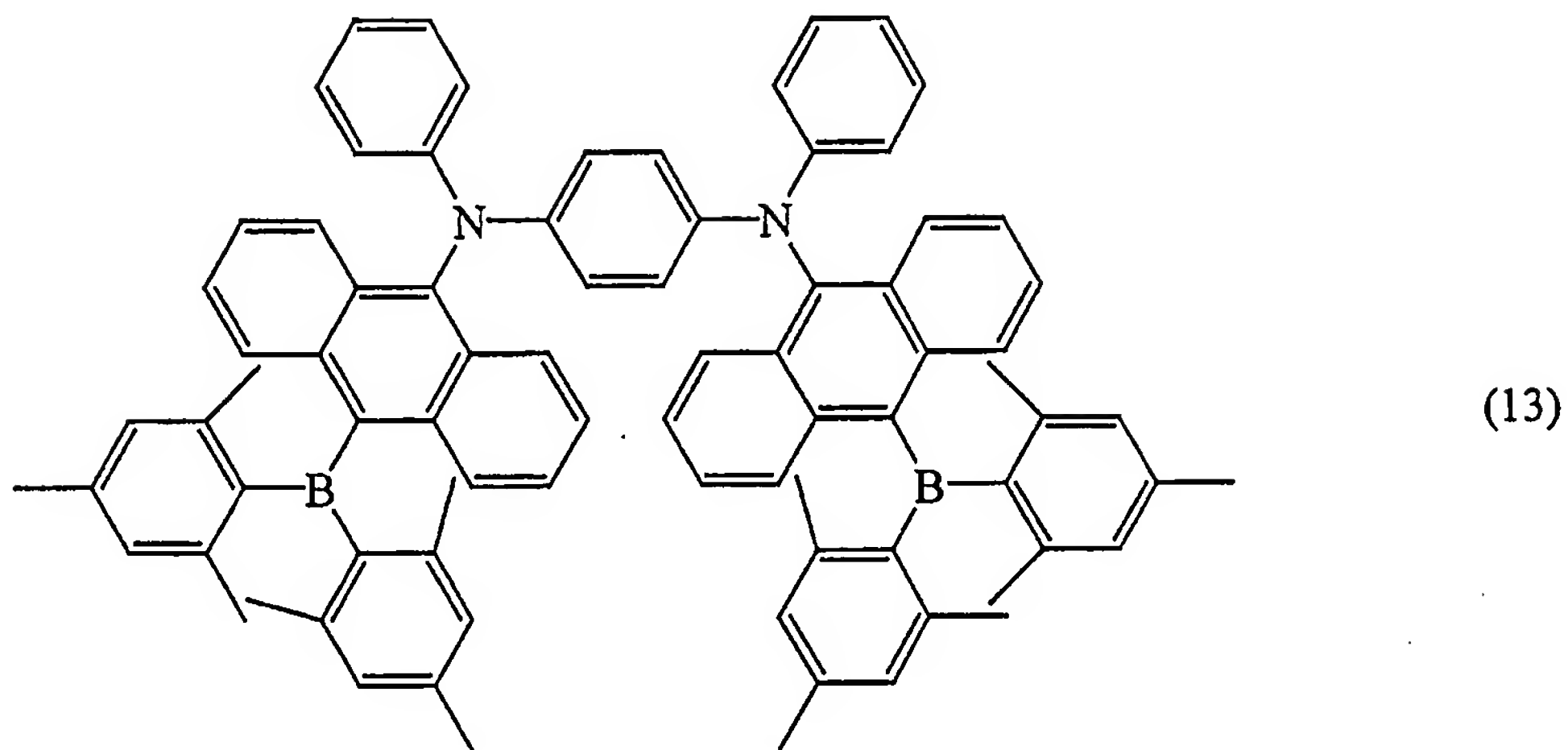
- 従って、本発明の発光材料、電荷輸送材料および有機EL素子には、上記の式(2)で表されるボラン誘導体の中でも、ボロン原子に対して少なくとも1個の置換もしくは無置換の9-アンズリル基が結合しているものが好ましい。
- 15

このようなボラン誘導体の具体例として、前記の式(3)～(9)で表される化合物および下記の式(10)～(14)で表される化合物などを挙げるができる。



5

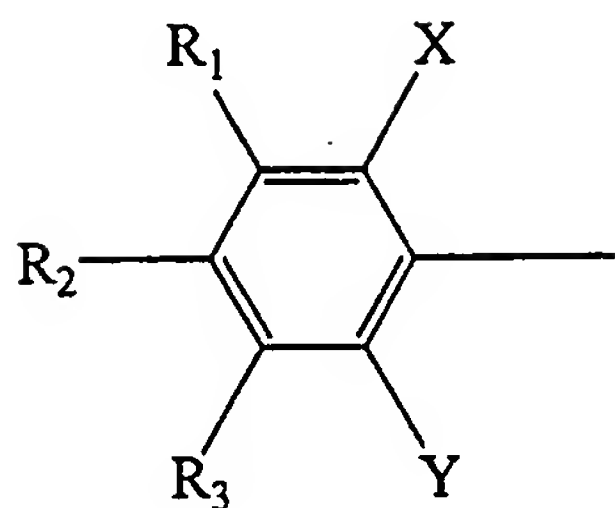




本発明のボラン誘導体および本発明の各種材料に用いられるボラン誘導体（以下、便宜的に本発明のボラン誘導体と略す）は、以下に示す製造法に代表される公知の手法により合成することができる。すなわち、一般式（15）で表される化合物に塩基を反応させ、続いてボラン化合物を反応させることにより合成できる。

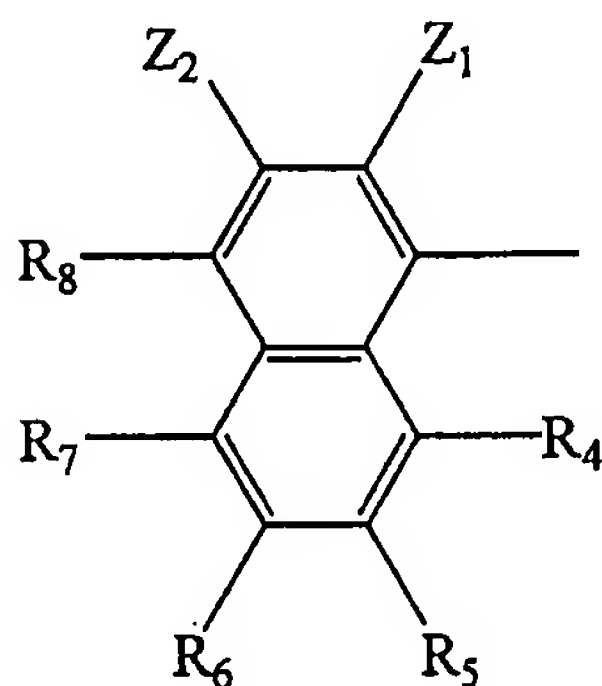


（式中、Arは下記の式（16）または式（17）を示し、Wはハロゲン原子を示す。）



(16)

- (式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、XおよびYは、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示す。)



(17)

- (式中、 $R_4 \sim R_8$ および $Z_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ は飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ と $Z_2$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよい。)
- この製造法において用いられる塩基としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム試薬、マグネシウム、マグネシウムブロマイドなどのマグネシウム試薬等が挙げられる。また、用いられる溶媒としては、これらの塩基に不活性なものなら特に制限はなく、通常、

ジエチルエーテルあるいはテトラヒドロフラン（以下、THFという）のようなエーテル系もしくはベンゼン、トルエンなどの芳香族系の溶媒が用いられる。さらに、用いられるボラン化合物としては、トリクロロボラン、トリフルオロボランまたはそれらの錯体などのハロゲン化ボラン類、トリメトキシボランまたはトリイソプロポキシボランなどのアルコキシボラン類などが挙げられる。

これらの反応は、不活性ガス中で行うことが好ましく、窒素およびアルゴンガスなどが使われる。反応温度は、特に制限はないが、通常、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。これらの反応には、特に反応時間に制限はなく、反応が十分に進行している時点で反応を止めればよい。NMRあるいはクロマトグラフィー等の一般的な分析手段により反応を追跡し、最適の時点で反応の終点を決定すればよい。

また、得られた化合物に対して、置換反応を行うことによっても本発明のボラン誘導体が得られる。

置換反応によって付加する置換基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、およびtert-ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基およびスチリル基などのアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェニルオキシ基などのアルコキシ基もしくはアリールオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基およびトリフェニルシリル基などのシリル基、ジアンスリルボリル基、ジメシチルボリル基などのボリル基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビフェニル基、トルイル基、ピレニル基、ペリレニル基、アニシル基、ターフェニル基およびフェナンスレニル基などのアリール基、ヒドロフリル基、ヒドロピレニル基、ジオキサニル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、シラシクロペンタジエニル基およびピリジル基などのヘテロ環などが挙げられる。

更に、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成しても良い。

本発明の有機EL素子は、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、前記の式（２）で表されるボラン誘導体を主成分とするボラン誘導体層を挟持した構造を有するものである。

5 該ボラン誘導体は、発光材料としても電荷輸送材料としても使用可能であるため、発光層および電荷輸送層（正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層および電子輸送層）の材料に好適であり、得られた該ボラン誘導体層は、発光層および電荷輸送層として有効に働く。

10 また、該ボラン誘導体層には、該ボラン誘導体以外の正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料あるいは電子輸送材料などが添加されていても良い。

有機EL素子においては、多くの場合、電荷輸送材料となる電子供与性化合物と電子受容性化合物とが用いられており、これらの混合物を添加したり、これらを積層したりして使用されているが、これらは好ましくない電荷移動錯体又はエキサイプレックスを形成することも知られている。しかし、本発明で用いられる  
15 ボラン誘導体は、ボロン原子に結合している嵩高い基が、ボロン原子を中心としてプロペラ状に配置されているため、電荷移動錯体又はエキサイプレックスを形成しにくい構造となっている。従って、該ボラン誘導体を電子供与性化合物または電子受容性化合物として有機EL素子の材料に使用すると、高効率な素子が得られやすい利点を有している。

20 本発明の有機EL素子には、電極間に該ボラン誘導体層の他に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層および界面層などを任意に設けても何等差し支えない。

本発明の有機EL素子の具体的な構成としては、

構成（１）陽極／ボラン誘導体層／陰極

25 構成（２）陽極／正孔注入層／ボラン誘導体層／陰極

構成（３）陽極／ボラン誘導体層／電子注入層／陰極

構成（４）陽極／正孔注入層／ボラン誘導体層／電子注入層／陰極

構成（５）陽極／正孔注入層／ボラン誘導体層／電子輸送層／界面層／陰極

構成（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／ボラン誘導体層／電子注入層／陰極



構成（７）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／ボロン誘導体層／電子注入層／界面層／陰極

などの積層構造を挙げることができる。

この場合、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層および界面層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を設けることにより、発光効率を向上させることができる。特に、正孔注入層及び正孔輸送層の導入は、発光効率を大幅に向上させる。

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。

基板としては、機械的強度、熱安定性および透明性を有するものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルムなどを用いることができる。

本発明の有機EL素子の陽極に用いられる陽極物質としては、4 e Vより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を用いることができる。具体例として、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（以下、ITOという）、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

また、本発明の有機EL素子の陰極に用いられる陰極物質としては、4 e Vより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を使用できる。具体例としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金等があり、混合物としてはアルミニウム／リチウム、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウムなどが挙げられる。

本発明では、有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率が10%以上とすることが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百Ω/mm以下とするのが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～400 nmの範囲で選定される。このような電極は、上述の電極物質（陽極物質と陰極物質）を使用して蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。

本発明の有機EL素子の必須構成層である発光層には、前記の式（２）で表さ

れるボラン誘導体が用いられていることが望ましいが、該ボラン誘導体以外の発  
光材料が用いられても良い。また、式(2)で表されるボラン誘導体と該ボラン  
誘導体以外の発光材料との混合物を用い、該ボラン誘導体とは異なる波長の光を  
発生させたり、さらに発光効率を向上させることもできる。なお、式(2)で表

5 されるボラン誘導体を2種以上組み合わせて用いることにも、何ら問題はない。

この様な式(2)で表されるボラン誘導体以外の発光材料には、高分子学会編  
“高分子機能材料シリーズ”光機能材料”、共立出版(1991)、P236に記載されてい  
るような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の  
蛍光分析試薬などの公知物質を挙げることができる。

10 具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、  
コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クォーターフェニル  
などのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-  
ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾ  
リル)ベンゼン、1,4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、2,5-ビス(5-  
15 タシャリー-ブチル-2-ベンズオキサゾリル)チオフェン、1,4-ジフェニル-1,3-ブ  
タジエン、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,  
3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭63-264  
692号公報記載のオキシシン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレ  
ンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベン  
20 ズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料およびペリレン染料  
、独国特許2534713号公報に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理  
学関係連合講演会講演予稿集、1146(1993)に記載のスチルベン誘導体、特開平7  
-278537号公報記載のスピロ化合物および特開平4-363891号公報  
記載のオキサジアゾール系化合物などが好ましい。

25 本発明の有機EL素子の選択的構成層である正孔注入層は、正孔注入材料を用  
いて得ることができるが、この際、一種以上の正孔注入材料を用いて1層の正孔  
注入層を得ても良く、異なる数種の正孔注入材料を用いて複数の正孔注入層を得  
ても良い。

また、本発明の有機EL素子の選択的構成層である正孔輸送層は、正孔輸送材

料を用いて得ることができるが、この際、一種以上の正孔輸送材料を用いて1層の正孔輸送層を得ても良く、異なる数種の正孔輸送材料を用いて複数の正孔輸送層を得ても良い。

該正孔注入材料および該正孔輸送材料には、前記の式(2)で表されるボラン誘導体を用いることができるが、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用され得る公知物質の中から任意のものを選択して用いることもできる。

この様な公知物質としては、例えば、カルバゾール誘導体(N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど)、トリアリールアミン誘導体(TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル(以下、NPDと略記する)、4,4',4''-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー・ケミカル・コミュニケーション第2175ページ1996年に記載されている化合物、特開昭57-144558号公報、特開昭61-62038号公報、特開昭61-124949号公報、特開昭61-134354号公報、特開昭61-134355号公報、特開昭61-112164号公報、特開平4-308688号公報、特開平6-312979号公報、特開平6-267658号公報、特開平7-90256号公報、特開平7-97355号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、特開平8-100172号公報および特開平8-48656号公報に記載されている化合物、アドバンスド・マテリアル第6巻第677ページ1994年に記載されているスターバーストアミン誘導体など)、スチルベン誘導体(日本化学会第72春季年会講演予稿集(II)、1392ページ、2PB098に記載のものなど)、フタロシアニン誘導体(無金属、銅フタロシアニンなど)、ポリシランなどが挙げられる。

本発明の有機EL素子の選択的構成層である電子注入層は、電子注入材料を用いて得ることができるが、この際、一種以上の電子注入材料を用いて1層の電子注入層を得ても良く、異なる数種の電子注入材料を用いて複数の電子注入層を得

ても良い。

また、本発明の有機EL素子の選択的構成層である電子輸送層は、電子輸送材料を用いて得ることができるが、この際、一種以上の電子輸送材料を用いて1層の電子輸送層を得ても良く、異なる数種の電子輸送材料を用いて複数の電子輸送層を得ても良い。

該電子注入材料および該電子輸送材料には、前記の式(2)で表されるボラン誘導体を用いることが望ましいが、光導電材料において、電子伝達化合物として従来から慣用されているもの、有機EL素子の電子注入層および電子輸送層に使用され得る公知物質の中から任意のものを選択して用いることができる。

10 この様な公知物質としては、例えば、ジフェニルキノン誘導体(電子写真学会誌、30, 3(1991)などに記載のもの)、ペリレン誘導体(J. Apply. Phys., 27, 269(1988)などに記載のもの)や、オキサジアゾール誘導体(前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988)、アプライド・フィジックス・レター(Appl. Phys. Lett.), 55, 1489(1989)などに記載のもの)、チオフェン誘導体(特開平4-212286号  
15 公報などに記載のもの)、トリアゾール誘導体(Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)などに記載のもの)、チアジアゾール誘導体(第43回高分子学会予稿集、(III)P1a007などに記載のもの)、オキシシン誘導体の金属錯体(電子情報通信学会技術研究報告、92(311), 43(1992)などに記載のもの)、キノキサリン誘導体のポリマー(Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994)などに記載のもの)、フェナントロリン  
20 誘導体(第43回高分子討論会予稿集、14J07などに記載のもの)などを挙げる  
ことができる。

本発明の有機EL素子に用いることのできる正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料および電子注入材料などには、好ましくはT<sub>g</sub>が80℃以上のもの、より好ましくはT<sub>g</sub>が100℃以上のものである。

25 本発明の有機EL素子の選択的構成層である界面層としては、陰極からの電子の注入を促進させられるものが好ましく、また陰極への正孔の流れ込みを阻止するものが好ましい。これらは、陰極に用いられる材料との相性によって選択され、その具体例としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどが挙げられる。



本発明の有機EL素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、スピコート法およびキャスト法などの公知の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。

5 このようにして形成された各層の膜厚については特に制限はなく、素材の性質に応じて適宜選定することができるが、通常2 nm～5 000 nmの範囲で選定される。

蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、ボラン誘導体の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造及び会合構造などにより異なるが、一般に、ボート加熱温度50～400℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.01～5  
10 0 nm/秒、基板温度-150～+300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選定することが望ましい。

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法の一例として、前記構成(1)の陽極/ボラン誘導体層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

適当な基板上に、陽極物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10～2  
15 00 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上にボラン誘導体の薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に陰極物質からなる薄膜を蒸着法により、1 μm以下の膜厚になるよう形成させて陰極とすることにより、目的の有機EL素子が得られる。

なお、上述の有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発  
20 光層、陽極の順に作製することも可能である。

この様にして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として印加すれば良く、電圧2～40 V程度を印加すると、透明又は半透明の電極側(陽極又は陰極、及び両方)より発光が観測できる。

また、この有機EL素子は、交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印  
25 加する交流の波形は任意でよい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

<ボラン誘導体の合成例>

(実施例1) : 前記の式(4)で表される化合物の合成

アルゴン気流下、9-ブロモアントラセンを5.14g含むエーテル溶液30  
mlに対し、n-ブチルリチウム1.6mol/lのヘキサン溶液13mlを-78  
5 °C設定下で加えた後、0°Cまで昇温して30分間攪拌し、続いて同温でボロント  
リフルオライド4.1mlを含むエーテル溶液10mlに加え、1時間攪拌して  
黄色固体の析出物を得た。

その後、上澄みを除去し、乾燥エーテル30mlを添加して、1時間攪拌した  
後、再度上澄みを除去し、乾燥THF30mlを加えた。

10 更に、9,10-ジリチオアントラセンのエーテル溶液を滴下し、室温で3時  
間攪拌して、析出物をろ過により除去し、ろ液を濃縮し、酢酸エチルを加え、析  
出物を酢酸エチルから再結晶し、目的の化合物を得た。その収率は4%であった  
。この化合物は、固体状態で赤色の蛍光を発した。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 6.41(dd, 4H), 6.77(t, 8H), 7.06(t, 8H), 7.77(d,  
8H), 8.35(s, 4H), 8.59-8.63(m, 12H).

(実施例2) : 前記の式(6)で表される化合物の合成

実施例1で用いた9,10-ジリチオアントラセンをメシチルリチウムに替え  
た以外は、実施例1に準ずる方法で合成した。

20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 2.0(s, 6H), 2.10(s, 3H), 6.71(s, 2H), 6.91(t, 4H  
, 6.88-6.94(m, 4H), 7.06-7.12(m, 4H), 8.35(s, 2H), 8.49(d, 4H).

(実施例3) : 前記の式(3)で表される化合物の合成

アルゴン気流下、9-ブロモアントラセンを5.14g含むエーテル溶液30  
25 mlに対し、n-ブチルリチウム1.6mol/lのヘキサン溶液13mlを-78  
°C設定下で加えた後、0°Cまで昇温して30分間攪拌し、続いて同温でボロント  
リフルオライド0.8mlを含むエーテル溶液10mlに加え、12時間攪拌し  
て、橙色固体の析出物を得た。

析出物をベンゼンから再結晶し、目的の化合物を得た。その収率は33%であ



った。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 6.83\text{--}6.89$  (m, 6H), 7.21 (t, 4H), 7.95 (d, 6H), 8.12 (d, 6H), 8.58 (s, 4H).

5 <有機EL素子の製造例およびその特性>

(実施例4)

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さに蒸着したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定し

10 N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニルベンジジン(以下NPDと略記する)をいれた石英るつぼ、前記の式(10)で表される化合物を入れた石英るつぼ、1,1-ジメチル-2,5-ビス{2-(2-ピリジル)ピリジル}-3,4-ジフェニルシラシクロペンタジエン(以下、PYPYという)を入れた石英るつぼ、マグネシウムを入れたグラファイト製のるつぼ、および銀を入れたグラ

15 ファイト製のるつぼを装着した。

真空槽を $1 \times 10^{-3}$  Paまで減圧し、NPD入りのるつぼを加熱して、膜厚50 nmになるようにNPDを蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、前記の式(10)で表される化合物入りのるつぼを加熱して、膜厚15 nmになるように蒸着して発光層を形成し、次いで、PYPY入りのるつぼを加熱して、膜厚35 nm

20 mになるようにPYPYを蒸着して電子輸送層を形成した。蒸着速度は0.1~0.2 nm/秒であった。

その後真空槽を $2 \times 10^{-4}$  Paまで減圧し、グラファイト製のるつぼを加熱して、マグネシウムを1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度で、同時に銀を0.1~0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、有機層の上に150 nmのマグネシウムと

25 銀の合金電極を形成することにより、有機EL素子を得た。

ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、輝度約 $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長515 nmの緑色の発光を得た。

## (比較例 1)

前記の式 (10) で表される化合物をトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウムに替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
5 加すると、約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $20 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $522 \text{ nm}$  の緑色の発光を得たが、実施例 4 に比べて、発光輝度が約  $1/5$  に低下した。  
。

## (比較例 2)

10 前記の式 (10) で表される化合物をトリメチルボランに替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
加すると、約  $50 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $5 \text{ cd/m}^2$  の紫色の発光  
を得たが、実施例 4 に比べて、発光輝度及び発光効率が大幅に低下した。

15

## (実施例 5)

実施例 4 で用いた PYPY を使用せずに、式 (10) で表される化合物からなる層の膜厚を  $50 \text{ nm}$  に替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。  
。

20 ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $6 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $515 \text{ nm}$  の緑色の発光を得た。

## (実施例 6)

25 実施例 4 で用いた式 (10) で表される化合物を、前記の式 (4) で表される化合物に替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
加すると、約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $6 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $616 \text{ nm}$  の赤色の発光を得た。

## (実施例 7)

実施例 4 で用いた式 (10) で表される化合物を、前記の式 (11) で表される化合物に替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

- 5 ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $30 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $464 \text{ nm}$  の青色の発光を得た。

## (実施例 8)

- 10 実施例 4 で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し NPD を入れた石英るつぼ、式 (10) で表される化合物を入れた石英るつぼ、アルミニウムを入れたタングステン製のるつぼ、およびフッ化リチウムを入れたタングステン製のるつぼを装着した。

- 15 真空槽を  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  まで減圧し、NPD 入りのるつぼを加熱して、膜厚  $50 \text{ nm}$  になるように NPD を蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、式 (10) で表される化合物入りのるつぼを加熱して、膜厚  $50 \text{ nm}$  になるように蒸着して電子輸送性発光層を形成した。蒸着速度は  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$  であった。

- その後真空槽を  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  まで減圧し、タングステン製のるつぼを加熱して、フッ化リチウムを  $2 \text{ nm}$  有機層の上に蒸着し、最後にアルミニウムを  $100$   
20  $\text{nm}$  蒸着し、有機 EL 素子を得た。

ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $2 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $515 \text{ nm}$  の緑色の発光を得た。

## 25 (実施例 9)

実施例 8 で用いた式 (10) で表される化合物を、式 (4) で表される化合物に替えた以外は、実施例 8 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $2 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $15 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $616$

nmの赤色の発光を得た。

(実施例 10)

実施例 4 で用いた式 (10) で表される化合物を、前記の式 (9) で表される  
5 化合物に替えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
加すると、約  $2 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $477$   
nm の青色の発光を得た。

10 (実施例 11)

実施例 4 で用いた式 (10) で表される化合物を、前記の式 (12) で表され  
る化合物に替えた以外は実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
加すると、約  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $5$   
15  $11 \text{ nm}$  の緑色の発光を得た。

(実施例 12)

実施例 4 で用いた式 (10) で表される化合物を、前記の式 (13) で表され  
る化合物に替えた以外は実施例 4 に準ずる方法で素子を作成した。

20 I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印  
加すると、約  $30 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長  $62$   
 $2 \text{ nm}$  の赤色の発光を得た。

(実施例 13)

25 実施例 4 で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し N P D をい  
れた石英るつぼ、式 (10) で表される化合物を入れた石英るつぼ、式 (11)  
で表される化合物を入れた石英るつぼ、P Y P Y を入れた石英るつぼ、アルミニ  
ウムを入れたタングステン製のるつぼ、およびフッ化リチウムを入れたタングス  
テン製のるつぼを装着した。

真空槽を  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  まで減圧し、NPD入りのるつぼを加熱して、膜厚 50 nm になるように NPD を蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、式 (10) および (11) で表される化合物入りのるつぼを加熱して、膜厚 15 nm になるように蒸着して発光層を形成し、次いで、PPY入りのるつぼを加熱して、膜厚 35 nm になるように PPY を蒸着して電子輸送層を形成した。この際、発光層のそれぞれの化合物の組成比は、式 (10) で表わされる化合物が 2 %、式 (11) で表わされる化合物が 98 % になるようにした。

その後真空槽を  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  まで減圧し、タングステン製のるつぼを加熱して、フッ化リチウムを 0.5 nm 有機層の上に蒸着し、最後にアルミニウムを 100 nm 蒸着し、有機 EL 素子を得た。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長 495 nm の青緑色の発光を得た。

#### 15 (実施例 14)

実施例 13 で用いた式 (10) で表される化合物を式 (14) で表される化合物に、式 (11) で表される化合物をトリス 8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに替えた以外は、実施例 13 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約  $20 \text{ mA/cm}^2$  の電流が流れ、輝度約  $100 \text{ cd/m}^2$ 、波長約 600 nm の赤色の発光を得た。

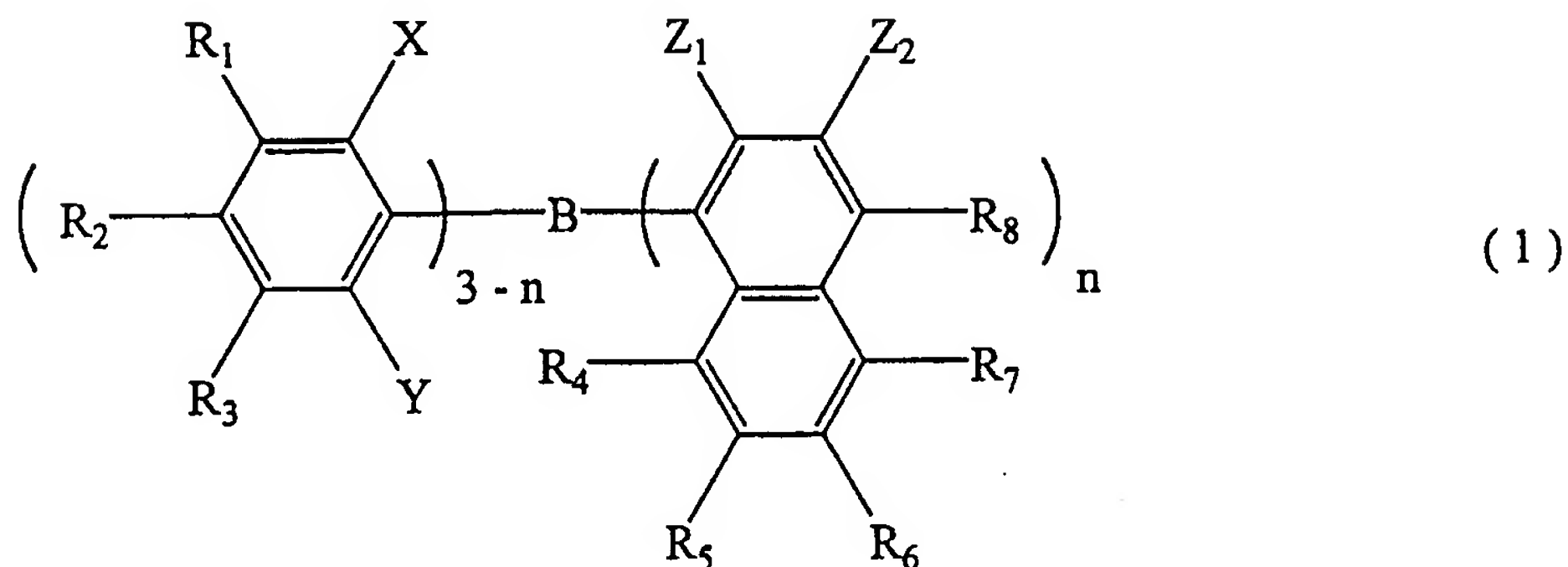
#### 産業上の利用可能性

本発明の新規な化合物であるボラン誘導体は、固体状態での発光効率が高いので、発光材料として好適である。また、電子写真、非線形光学材料および導電性材料などの光電子機能材料としても有用である。

また、本発明の有機 EL 素子は、発光効率の高い発光材料を使用しているために、これを用いた場合、低消費電力で長寿命なディスプレイが作成できる。

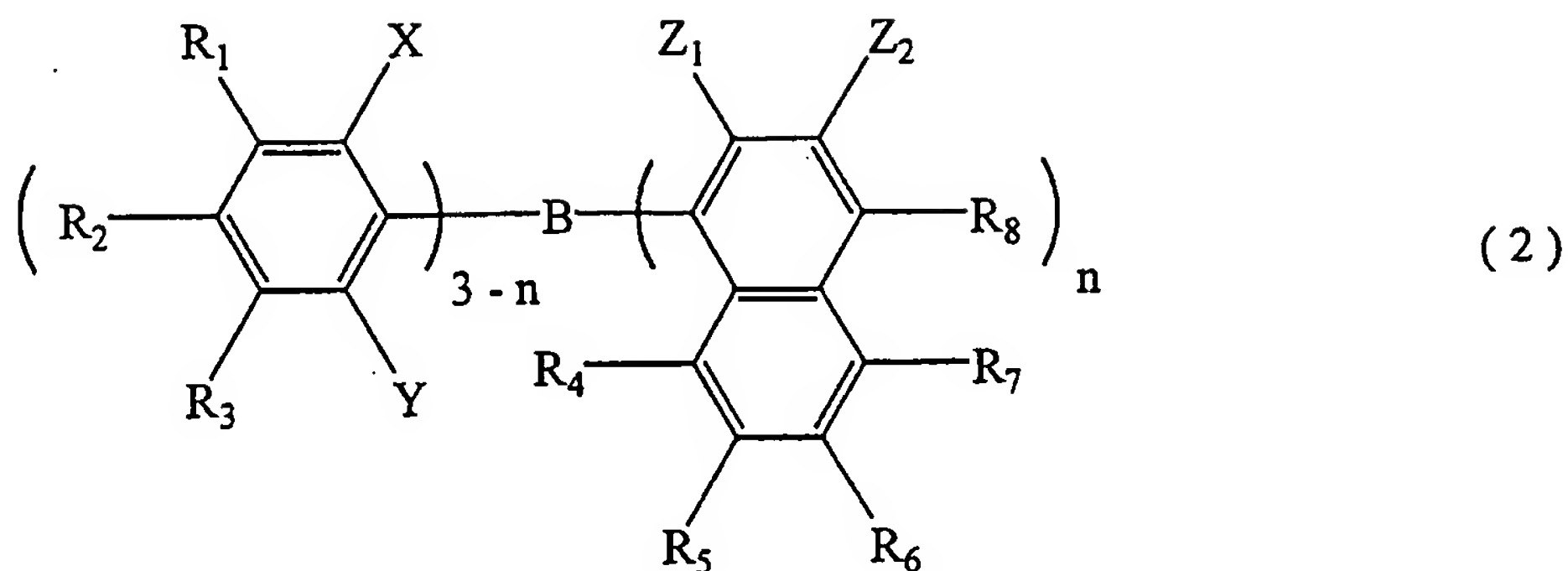
## 請求の範囲

1. 式(1)で表されるボラン誘導体。



- 5 (式中、 $R_1 \sim R_8$ および $Z_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$ および $Z_1$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$ と $Z_2$ の
- 10 置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$ は1～3の整数を示し、 $n$ が2以上の場合、 $Z_1$ は異なってもよい。但し、 $n$ が1、 $X$ 、 $Y$ および $R_2$ がメチル基であって、 $R_8$ が水素原子または置換ボリル基の場合、および $n$ が3で $Z_1$ がメチル基の場合を含まない。)
2. ボロン原子に対して少なくとも1個の置換もしくは無置換の9-アンスリル
- 15 基が結合している、請求項1に記載のボラン誘導体。
3. 式(2)で表されるボラン誘導体を用いた発光材料。





- (式中、 $R_1 \sim R_8$  および  $Z_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$  および  $Z_1$  は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$  と  $Z_2$  の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$  は 1 ～ 3 の整数を示し、 $n$  が 2 以上の場合、 $Z_1$  は異なってもよい。)
- 5 4. ボラン誘導体が、ボロン原子に対して少なくとも 1 個の置換もしくは無置換の 9-アンスリル基が結合している化合物である、請求項 3 に記載の発光材料。
  5. 請求項 3 に記載の式 (2) で表されるボラン誘導体を用いた電荷輸送材料。
  6. ボラン誘導体が、ボロン原子に対して少なくとも 1 個の置換もしくは無置換の 9-アンスリル基が結合している化合物である、請求項 5 に記載の電荷輸送材料。
  7. 請求項 3 に記載の式 (2) で表されるボラン誘導体を用いた有機電界発光素子。
  8. 式 (2) で表されるボラン誘導体の 1 種もしくは 2 種以上の混合物、または式 (2) で表されるボラン誘導体の 1 種以上と式 (2) で表されるボラン誘導体以外の発光材料の 1 種以上との混合物を発光層に用いた、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。
  9. 式 (2) で表されるボラン誘導体を電荷輸送層に用いた、請求項 7 に記載の

有機電界発光素子。

10. ボラン誘導体が、ボロン原子に対して少なくとも1個の置換もしくは無置換の9-アンスリル基が結合している化合物である、請求項7乃至9のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07219

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/02, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/02, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>A    | EP, 775706, A2 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.),<br>28 May, 1997 (28.05.97)<br>& JP, 9-188684, A & US, 5807905, A        | 1~2<br>3~10           |
| X<br>A    | BLOUNT, John F. et al., "Conformational analysis of<br>triarylboranes", J. Amer. Chem. Soc., 1973, Vol.95 No.21,<br>p.7019-7029 | 1~2<br>3~10           |
| A         | WO, 98/36035, A1 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON),<br>20 August, 1998 (20.08.98)<br>& AU, 9859780, B                            | 1~10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2000 (03.04.00)Date of mailing of the international search report  
11 April, 2000 (11.04.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07219

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F5/02, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F5/02, C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X<br>A          | EP, 775706, A2 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)<br>28. 5月. 1997 (28. 05. 97) & JP, 9-188684, A & US, 5807905, A              | 1 ~ 2<br>3 ~ 10  |
| X<br>A          | BLOUNT, John F. et al., "Conformational analysis of triarylb<br>oranes",<br>J. Amer. Chem. Soc., 1973, Vol. 95 No. 21, p. 7019-7029 | 1 ~ 2<br>3 ~ 10  |
| A               | WO, 98/36035, A1 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON)<br>20. 8月. 1998 (20. 08. 98) & AU, 9859780, B                                     | 1 ~ 10           |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443